

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift
DE 198 33 066 A 1

(51) Int. Cl.⁷:
C 08 J 3/02
C 08 L 23/00
C 08 J 3/12
C 09 J 123/00
C 09 D 1/08
C 09 D 151/06
C 09 D 157/10
C 08 F 2/08
C 04 B 24/26
A 01 N 25/08
B 01 D 15/08
// C09D 5/02

(71) Anmelder:

Elotex AG, Sempach-Station, CH

(74) Vertreter:

Hagemann, Braun & Held, 81675 München

(72) Erfinder:

Willimann, Hongli, Dr., Merenschwand, CH;
Koelliker, Robert, Dr., Oberkirch, CH

(56) Entgegenhaltungen:

DE	30 49 179 A1
US	48 31 095 A
US	41 12 215 A
EP	3 22 150 A2
JP	61-1 52 757 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten, die danach erhältlichen Dispersionen, aus den Dispersionen erhältliche redispergierbare Pulver sowie deren Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten unter Verwendung eines Polymer mit kationischer Funktionalität, gegebenenfalls unter Einsatz üblicher Zusätze, wobei das Polymer mit kationischer Funktionalität durch (Co-)Polymerisation im wäßrigen Medium von olefinisch ungesättigten (Co-)Monomeren erhalten wird, worin mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist, weitere (Co-)Monomeren zugegeben werden und in Gegenwart geeigneter Initiatoren polymerisiert wird und die Polymeren und/oder (Co-)Monomeren so ausgewählt sind, daß das erhaltene dispergierte (Co-)Polymerisat eine Glasumwandlungstemperatur Tg von mehr als 50°C aufweist. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren, wonach das Polymer mit kationischer Funktionalität in Gegenwart einer Saat in situ gebildet wird. Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren, das die Bildung eines (Co-)Polymerisatteilchens mit heterogener Morphologie ermöglicht. Ferner werden redispergierbare Pulver sowie deren Verwendung beschrieben.

DE 198 33 066 A 1

DE 198 33 066 A 1

Monomere mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen aus der Reihe COOH , $-\text{R}^1\text{R}^2$, $-\text{CONR}^1\text{R}^2$, wobei R^1 und R^2 für H oder $-\text{CH}_2\text{OR}$ mit R = H oder ($\text{C}_1\text{-C}_8$)-Alkyl stehen, und bis zu 19 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Monomere mit einer oder mehreren OH-Gruppen. Die Monomeren werden so ausgewählt, daß die Mindestkationenaktivität der Dispersions von 20 bis 200 $\mu\text{mol/g}$ Feststoff, gemessen bei pH 7, beträgt und sich 60 bis 99% der kationischen Ladung auf der Oberfläche der Teilchen befindet, und die Dispersionen eine minimale Filmbildungstemperatur (MFT) zwischen 0 und 40°C besitzen. Die Polymerisatpartikel der Dispersionen weisen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,02 bis 0,2 μm auf. Die kationischen Dispersionen finden Verwendung zum Imprägnieren und Grundieren von Mauerwerk, Beton, Putzflächen, geschliffenem Putz, Gipsflächen oder Mauersteinen. Dispergierbare Pulver werden jedoch nicht beschrieben.

Nach der JP 55 104 955 A wird eine wäßrige Dispersion eines kationischen ethylenisch ungesättigten Polymers beschrieben, das eine Glasumwandlungstemperatur $T_g < 50^\circ\text{C}$ besitzt und ein kationisches wasserlösliches oder wasserdispersierbares ethylenisch ungesättigtes Oligomer und/oder Polymer und/oder kationisierbare ethylenisch ungesättigte Monomeren in wäßriger Phase enthält. Die Polymeren dienen als Additive zur Verbesserung der Eigenschaften von Zementprodukten. Hierdurch werden die Wasserbeständigkeit, Wasserundurchlässigkeit, Festigkeit, Adhäsion, chemische Beständigkeit und Haltbarkeit eines Zementprodukts, wie Mörtel, verbessert. Die Emulsionspolymerisation dieser Polymere wird entweder durch Radikalpolymerisation von alpha- oder beta-ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von kationischen wasserlöslichen und/oder wasserdispersierbaren Oligomeren und/oder Polymeren oder durch radikalische Polymerisation von alpha- oder beta-ethylenisch ungesättigten Monomeren erreicht, die teilweise durch kationische ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Dimethylaminoethylemethacrylatester von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure usw., ersetzt sind. Nachteilig an dieser Lehre ist einerseits der sehr eingeschränkte Rahmen der verwendbaren Polymeren sowie das sehr beschränkte Anwendungsgebiet für Zementformulierungen. Außerdem müssen die hergestellten Polymeren eine Glasumwandlungstemperatur $T_g < 50^\circ\text{C}$ besitzen, um zum Beispiel Mörtel die gewünschten Eigenschaften zu verleihen.

Ferner dient das kationische Acrylharz nach diesem japanischen Patent als Wasserdispergiermittel und wird als zusätzliches Additiv eingesetzt. In der Tat dient die Verwendung des kationischen wasserlöslichen oder -dispersierbaren Oligomers und/oder Polymers dazu, die Koagulation des Latex im Zement zu verhindern. Darüber hinaus ist in der JP 55 104 955 A kein redispergierbares Pulver beschrieben und auch nicht vorgesehen. Es ist aus den bereits erläuterten Gründen sehr viel schwieriger, zusätzlich zu einer stabilen Dispersion ein aus dieser gewinnbares redispergierbares Pulver bereitzustellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die nach den eingangs beschriebenen Verfahren hergestellten wäßrigen Dispersionen so weiterzubilden, daß unter Beibehaltung vorteilhafter Eigenschaften oder in Einzelfällen zur Erzeugung verbesserter Eigenschaften die Verfahrensführung und die Auswahl der Ausgangsmaterialien flexibler gestaltet werden können. Ferner soll das Verfahren unabhängig von der jeweiligen Funktionalität der zu dispersierenden Polymeren diese in wäßriger Dispersion zuverlässig stabilisieren. Zudem sollen diese Dispersionen insofern verbessert werden, daß sie bei ihren Endanwendungen, wie beispielsweise in kunststoffhaltigen, zementgebundenen Systemen, aufgrund von wünschenswerten Folgereaktionen zu verbesserten Anwendungsprodukten führen. Außerdem soll es möglich sein, aus den Dispersionen ein redispergierbares Pulver zu gewinnen, das seine vorteilhaften Eigenschaften nach erneuter Dispersion im wäßrigen Medium im wesentlichen beibehält. Auf stabilisierende Zusätze in Form von Emulgatoren und Schutzkolloiden sowie Trockenhilfen oder Sprühhilfen soll verzichtet werden können.

Erfindungsgemäß wird obige Aufgabe gelöst durch ein Verfahren A) zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten unter Verwendung eines Polymers mit kationischer Funktionalität, gegebenenfalls unter Einsatz üblicher Zusätze, wobei das Polymer mit kationischer Funktionalität durch (Co-)Polymerisation im wäßrigen Medium von olefinisch ungesättigten (Co-)Monomeren erhalten wird, worin mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist, weitere (Co-)Monomeren zugegeben werden und in Gegenwart geeigneter Initiatoren polymerisiert wird und die Polymeren und/oder (Co-)Monomeren so ausgewählt sind, daß das erhaltene dispergierte (Co-)Polymerisat eine Glasumwandlungstemperatur T_g von mehr als etwa 50°C aufweist.

Überraschenderweise besitzen die Polymeren mit kationischer Funktionalität für das erfindungsgemäß gebildete (Co-)Polymerisat die einem Emulgator oder einem Schutzkolloid entsprechende Wirkung und führen bereits während der Emulsionspolymerisation zu einer Stabilisierung der dispersierten copolymerisierten Teilchen. Es wird durch eine Art "Einpolymerisation" des Polymers mit kationischer Funktionalität ein in Dispersion stabiles Latexteilchen erzeugt, wobei die Glasumwandlungstemperatur eine wichtige Rolle spielt.

Die Glasumwandlungstemperatur kann entweder mittels Messung, zum Beispiel durch DSC-Methoden, oder durch theoretische Berechnung ermittelt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Glasumwandlungstemperaturen (midpoint temperature gemäß ASTM D3418-82) von Copolymeren gemäß einer empirischen Näherung von Fox berechnet (T. G. Fox, Bull. Am. Phy. Soc. (ser II) 1, 123 (1956) und Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, S. 17/18). Für die Glasumwandlungstemperatur gilt demnach:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} + \dots \frac{w_n}{T_{gn}}$$

wobei gilt

$$w_A + w_B + w_C \dots = 1$$

und $w_A, w_B \dots$ die Massenbrüche der Monomeren a, b \dots und $T_{gA}, T_{gB} \dots$ die Glasumwandlungstemperaturen der entsprechenden Copolymeren bedeuten. Die Glasumwandlungstemperaturen bestimmter Homopolymerisate der vorge-

lösliche Initiatoren sind organische Hydroperoxide, wie tert-Butylhydroperoxid, Pinacolperoxid, p-Menthahydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Diisopropylphenylhydroperoxid, organische Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid und Diacetylperoxid, sowie monomerlösliche Azoverbindungen, wie Azoisobutyronitril. Es können auch Gemische von Initiatoren eingesetzt werden.

Anstelle eines radikalischen Initiators kann auch ein Initiatorsystem, das aus einem radikalischen Initiator der oben geschilderten Art und einem wasserlöslichen Reduktionsmittel besteht, eingesetzt werden. Der eigentliche radikalische Initiator wird demnach während der Polymerisation gebildet, was beispielsweise durch thermische Zersetzung obigen Initiators, aber auch durch Reaktion des Initiators mit einem wäßrigen Reduktionsmittel erfolgen kann. Die wasserlöslichen Reduktionsmittel wirken als Aktivatoren für die Initiatoren. Geeignete Reduktionsmittel sind Ascorbinsäure, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsulfit, Bisulfit und Metabisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat, Weinsäure, Zitronensäure und Glucose. Sie können in Kombination mit einem Schwermetallsalz eingesetzt werden. Die Reduktionsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 2 Masse-%, bezogen auf die zugegebenen Gesamtmonomeren, eingesetzt. Sie werden zumeist während der Polymerisation zudosiert. Die Initiatoren oder die Initiatorkombination werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 2 Masse-%, bezogen auf die gesamten Monomeren, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind 2,2'-Azobis(2-aminopropan)dihydrochlorid, Wasserstoffperoxid und tert-Butylhydroperoxid in Kombination mit einem Reduktionsmittel, z. B. Natriumformaldehydsulfoxylat.

Übliche Zusätze können je nach anwendungstechnischen Bedingungen mitverwendet werden. Als Beispiele seien genannt Verdickungsmittel, Pigmente, flammfestigkeitserhöhende Stoffe, Vernetzer, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Verfilmungshilfsmittel, Antioxidantien, Fungizide, Entschäumer, Weichmacher, Konservierungsmittel, Netzmittel, Rheologiemodifizierhilfsmittel, Vernetzer, Harze, Klebehilfsmittel, Antiblockmittel und dergleichen, die in üblichen Mengen zugesetzt werden können.

Die Herstellung der Dispersion erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt ohne Emulgatorzusatz, gegebenenfalls kann jedoch auch eine geringe Menge an Emulgator eingesetzt werden. Der Anteil an Emulgator liegt zweckmäßigerweise unter etwa 3 Gew.-%, insbesondere unter etwa 1,5 Gew.-%. Bevorzugt liegt der Emulgatoranteil sogar unter 1,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter 0,5 Gew.-% oder vor allem unter 0,2 Gew.-%.

Die Polymerisation wird vorzugsweise zwischen etwa 50 und 100°C, insbesondere zwischen etwa 60 und 90°C, durchgeführt. Die Temperatur kann hierbei beispielsweise vom verwendeten Initiatorsystem abhängen. Die Anfangstemperatur beträgt in Einzelfällen vorzugsweise etwa 70°C. Die auf die exotherme Reaktion bei der Polymerisation zurückgehende Wärmeentwicklung kann genutzt werden, um die Reaktionstemperatur zwischen 80 und 90°C einzustellen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, um den angegebenen Temperaturrahmen nicht zu überschreiten. Es kann auch die insgesamt entstehende Wärmemenge abgeführt werden, um die Anfangstemperatur von etwa 70°C im Verlauf der Reaktion beizubehalten oder sogar noch zu unterschreiten. In Einzelfällen kann in einem Autoklav gearbeitet werden, was die Möglichkeit erschließt, die Polymerisation oberhalb von 100°C durchzuführen. Der pH-Wert des wäßrigen Dispergiermediums beträgt während der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation in der Regel 2 bis 10. Nach Ende der Polymerisation kann der pH-Wert auf einen Wert von etwa 2 bis 12 eingestellt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren B) zur Herstellung wäßriger Dispersionen von (Co-)Polymerisaten unter Verwendung eines Polymers mit kationischer Funktionalität, gegebenenfalls unter Einsatz üblicher Zusätze, wobei das Polymer mit kationischer Funktionalität durch (Co-)Polymerisation im wäßrigen Medium von olefinisch ungesättigten (Co-)Monomeren erhalten wird, worin mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist, weitere (Co-)Monomeren zugegeben werden und in Gegenwart geeigneter Initiatoren polymerisiert wird, wobei das Polymer mit kationischer Funktionalität in Gegenwart einer Saat in situ gebildet wird.

Überraschenderweise sind die Eigenschaften dieser Polymeren mit kationischer Funktionalität hinsichtlich des erfindungsgemäß gebildeten (Co-)Polymerisats mit denjenigen von Emulgatoren oder Schutzkolloiden vergleichbar, wodurch die copolymerisierten Teilchen in Dispersion stabilisiert werden. Es wird durch eine Art "Einpolymerisation" des Polymers mit kationischer Funktionalität ein in Dispersion stabiles Latexteilchen erzeugt, wobei das Verfahren B) jedoch den zusätzlichen Schritt der Saatpolymerisation aufweist.

Bei der Saatpolymerisation, die sich insbesondere zur Herstellung monodisperser Latices eignet, legt man ein Latex mit einheitlicher Teilchengröße vor. Zu diesem Saat-Latex werden die zu polymerisierenden Monomeren in Monomerzulauffahrtweise zudosiert. Die Polymerisation wird dabei so durchgeführt, daß die vorgelegten Latexteilchen unter Erhalt der Monodispersität des Systems volumenmäßig zunehmen, jedoch zahlenmäßig nicht anwachsen. Die Teilchenzahl ist dabei proportional zum Vorlageanteil, und man erhält eine enge Teilchen-Größenverteilung. Zur Ausbildung der Saat werden erfindungsgemäß etwa 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis 20 Gew.-%, des (Co-)Monomers, bezogen auf das fertige (Co-)Polymerisat, herangezogen. Die (Co-)Monomeren können die für die Herstellung des kationischen Polymers verwendeten Monomeren oder jedes andere Monomer (Fremdlatex) sein; die Monomeren zur Herstellung der Saat sind generell unabhängig von den nachfolgend verwendeten Monomeren.

Die erfindungsgemäß mittels der vorgeschalteten Saatpolymerisation hergestellten (Co-)Polymerisatteilchen besitzen eine äußerst homogene Teilchengröße, d. h., die Teilchen sind (weitgehend) monodispers. "Monodispers" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die mittleren Teilchendurchmesser vorzugsweise um etwa $\pm 10\%$ variieren. Derartige homogene Teilchengrößen sind mit den bekannten Verfahren des Standes der Technik nicht stets möglich oder häufig mit sehr großem verfahrenstechnischen Aufwand und geringen Ausbeuten verbunden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren B) kann zudem die Teilchengröße des hergestellten (Co-)Polymerisats gezielt eingestellt werden. Die gebildeten Latexteilchen besitzen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von etwa 30 bis 1000 nm, insbesondere etwa 50 bis 600 nm.

Das Polymer mit kationischer Funktionalität kann sowohl ein Homopolymer, Copolymer, Blockpolymer oder Ppropfcopolymer als auch ein Oligomer sein und unterliegt keiner besonderen Einschränkung, sofern das kationische Polymer aus der (Co-)Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomeren hervorgegangen ist und zumindest eine kationische Funktionalität besitzt. Auf Beispiele der zur Herstellung des Polymers geeigneten Monomeren mit kationischer Funktionalität wird auf die Beispiele bei Verfahren A) hingewiesen. Bevorzugte Monomeren mit kationischer Funktionalität sind ebenfalls quaternäre Ammoniumgruppen enthaltende Monomere. Für den Fachmann ist es offensichtlich, daß jegliche

temperatur Tg von mehr als etwa 50°C und die innere Phase von weniger als etwa 50%, insbesondere zwischen etwa -70 bis +50°C, aufweist. Hierdurch werden insbesondere günstige Eigenschaften erzielt, da die äußere Phase dem gesprühten Pulver eine erhöhte Stabilität gibt und die innere Phase das Produkt nach der Redispersion verfilmt.

Für das Polymer mit kationischer Funktionalität gilt entsprechend das bei Verfahren A) und B) Gesagte, wobei hier ebenfalls keine besonderen Beschränkungen vorliegen, sofern das kationische Polymer durch (Co-)Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomeren hergestellt ist, wobei mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist. Bevorzugt werden zur Herstellung des Polymers geeignete Monomeren mit kationischer Funktionalität in Form einer quaternären Ammoniumgruppe herangezogen, wobei die Beispiele bei Verfahren A) hier gleichermaßen zutreffend sind. Bevorzugt fallen in den Polymeren mit kationischer Funktionalität auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer mit kationischer Funktionalität von 0 bis etwa 50 Gew.-Teile, insbesondere etwa 0,1 bis 20 Gew.-Teile Comonomer.

Das Polymer mit kationischer Funktionalität wird somit, wie bei Verfahren A) oder B), auch in Verfahren C) erfundungsgemäß in einem vorgeschalteten Schritt durch Homo- oder (Co-)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren, wobei mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist, hergestellt und wird unmittelbar, ohne isoliert zu werden, weiterverarbeitet (*in situ*-Weiterverarbeitung); oder das Polymer mit kationischer Funktionalität kann unabhängig vom erfundungsgemäßen Verfahren zunächst hergestellt, isoliert und anschließend weiterverarbeitet werden. Selbstverständlich kann auch jedes kommerziell erhältliche Polymer mit kationischer Funktionalität, welches die genannten Voraussetzungen erfüllt, eingesetzt werden. Bevorzugt entfallen im erhaltenen (Co-)Polymerisat auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer (mit kationischer Funktionalität) des Polymers mit kationischer Funktionalität etwa 2 bis 250 Gew.-Teile, insbesondere etwa 10 bis 150 Gew.-Teile übrige Comonomere. Das erfundungsgemäß hergestellte (Co-)Polymerisat kann etwa 0,001 bis 50 Mol-%, insbesondere etwa 0,1 bis 35 Mol-% Monomereinheiten mit kationischer Funktionalität enthalten.

In Verfahren C) kann zusätzlich bei der Herstellung des kationischen Polymers eine Saatpolymerisation, wie sie im obigen Verfahren B) beschrieben ist, durchgeführt werden. Die vorgelegten Latexteilchen werden dann derart polymerisiert, daß sie unter Erhalt der Monodispersität des Systems volumenmäßig zunehmen, jedoch zahlenmäßig nicht anwachsen. Die Teilchenzahl ist dabei proportional zum Vorlageanteil, und man erhält eine enge Teilchen-Größenverteilung. Zur Ausbildung der Saat werden erfundungsgemäß etwa 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis 20 Gew.-%, des (Co-)Monomers, bezogen auf das fertige (Co-)Polymerisat, herangezogen. Die erfundungsgemäß mittels der vorgeschalteten Saatpolymerisation hergestellten (Co-)Polymerisat-Teilchen besitzen nach dieser Variante des Verfahrens C) nicht nur eine heterogene Morphologie, sondern weisen auch eine weitgehend homogene Teilchengrößenverteilung von sogenannten monodispersen Teilchen auf. "Monodispers" soll in diesem Zusammenhang bedeuten, daß die mittleren Teilchendurchmesser vorzugsweise um etwa $\pm 10\%$ variieren. Die gebildeten Latex-Teilchen besitzen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von etwa 30 bis 1000 nm, insbesondere etwa 50 bis 600 nm.

Auch Verfahren C) unterliegt im Hinblick auf die Wahl der (Co-)Monomeren, die in Gegenwart des kationischen Polymers polymerisiert werden, keiner besonderen Einschränkung. Es sind alle dem Fachmann bekannten (co-)polymerisierbaren Monomeren einsetzbar. Beispiele hierfür sind bei Verfahren A) aufgeführt.

Bevorzugt können neben kationischen Monomeren auch Monomere copolymerisiert werden, deren protonierte reaktive Gruppe(n) bei entsprechender Anhebung des pH-Wertes deprotoniert wird (werden). Derartige Gruppen sind dem Fachmann bekannt. Neben der erwähnten kationischen Funktionalität kann in den (Co-)Monomeren auch zumindest eine anionische Funktionalität vorhanden sein. Somit entstehen amphotere Systeme, welche als solche stabil sind und nicht koagulieren. Diese überraschenden Eigenschaften sind in dieser Form im Stand der Technik nicht bekannt.

Das erfundungsgemäße Verfahren C) kann entsprechend der bekannten Verfahrensführung von Emulsionspolymerisationen kontinuierlich, semikontinuierlich oder als Batch-Prozeß durchgeführt werden. Die Temperaturen bewegen sich, wie bereits im einzelnen dargelegt, zwischen etwa 50 und 100°C, insbesondere zwischen etwa 60 und 90°C. Die Temperatur kann beispielsweise vom verwendeten Initiatorsystem abhängen. Die eingesetzten radikalischen Initiatoren, gegebenenfalls im Gemisch oder zusammen mit geeigneten Aktivatoren, sowie die verwendeten Mengen wurden bereits bei Verfahren A) erläutert.

Auch bei Verfahren C) können übliche Zusätze je nach Bedarf in geeigneten Mengen herangezogen werden. Auf den Einsatz von Emulgatoren wird hier ebenfalls weitgehend verzichtet. Die hergestellten Dispersionen sind somit emulgatorfrei oder zumindest emulgatorarm. Zweckmäßigerweise werden unter etwa 3 Gew.-% oder unter etwa 1,5 Gew.-%, bevorzugt unter 1,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter 0,5 Gew.-% oder vor allem unter 0,2 Gew.-% verwendet.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die stabilisierten wässrigen Dispersionen, die nach den oben beschriebenen Verfahren A), B) oder C) erhältlich sind. Diese zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe Stabilität sowie die Flexibilität der Ausgangsmaterialien aus.

Ferner betrifft die Erfindung auch redispergierbare Pulver, die durch Entfernen des Wassers aus den zuvor beschriebenen wässrigen Dispersionen erhältlich sind. Das Entfernen des Wassers erfolgt in üblicher Weise durch Trocknung, insbesondere durch Sprüh- oder Gefriertrocknen. Bevorzugt enthält das erfundungsgemäße redispergierbare Pulver ein (Co-)Polymerisat aus etwa 0,01 bis 50 Gew.-% kationischen Monomeren und etwa 50 bis 99,99 Gew.-% (Co-)Monomeren; gegebenenfalls können etwa 0 bis 5 Gew.-% Emulgator sowie übliche Zusätze zugesetzt werden.

Das redispergierbare Pulver kann als pulvelförmige Fertigmischung verwendet werden, die nur noch mit Wasser angerührt werden muß. Es kann je nach gewünschtem Anwendungszweck in mehr oder weniger konzentrierter Form in Wasserredispergiert werden.

Besonders vorteilhaft kann bei der vorliegenden Erfindung ein hoher Feststoffgehalt in der hergestellten Dispersion erzielt werden, wobei eine Dispersion mit bis zu etwa 75% Feststoffgehalt im wässrigen Medium möglich ist. Zweckmäßigerweise wird in der Regel eine wässrige Dispersion mit etwa 20 bis 60%, insbesondere etwa 30 bis 50% Feststoffgehalt hergestellt.

Die wässrige Dispersion und das redispergierbare Pulver gemäß der vorliegenden Erfindung können vielseitig verwendet werden. So eignen sich die erfundungsgemäßen Dispersionen zur Verwendung in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Klebstoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere in Mörtel, und

DE 198 33 066 A 1

TBHP-70 tert.-Butylhydroperoxyd 1%ig in Wasser und
V-50 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid.

Beispiel 1

In einem 2-l-Glasreaktor, ausgerüstet mit einem Rührer und einer Temperaturregelung, wurden nacheinander 10,0 g Triton X-405, 0,6 g Natriumlaurysulfat und 450 g entionisiertes Wasser hinzugegeben. 2,4 g der später verwendeten Monomeremischung (in diesem Beispiel bestehend aus Methylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure und Butylacrylat) wurden als Saatmonomer vorgelegt. Anschließend wurde mit Stickstoff gespült und unter Rühren auf 75°C erwärmt. Eine Minute später wurden 1,0 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (Wako Chemicals GmbH; nachfolgend als V-50 bezeichnet) in einer Portion dazugegeben. Beim Erreichen dieser Temperatur wurden gleichzeitig 35,0 g einer 55%igen wäßrigen Lösung von N,N-[(3-Chloro-2-hydroxypropyl)-3-dimethylammoniumpropyl]-methacrylamidchlorid (nachfolgend als DMAPMA-epi bezeichnet) zusammen mit 60,0 g entionisiertem Wasser während einer halben Stunde zudosiert. 30 Minuten nach dem Start der obigen Zuläufe wurden 5,7 g V-50, gelöst in 60 g Wasser, während 3,5 Std. zudosiert. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur während der ganzen Zeit zwischen 74 und 76°C gehalten wurde. 30 Minuten nach dem Polymerisationsstart wurden während 3,0 Std. eine Monomeremischung von 252 g Methylmethacrylat, 24 g Acrylsäure, 2,4 g Methacrylsäure und 252 g Butylacrylat zudosiert. Nachdem alle Zuläufe beendet waren, wurde auf 35°C abgekühlt. Der Festkörper betrug 49,6%, die Viskosität 607 mPas; der pH-Wert lag bei 2,7.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die wäßrige DMAPMA-epi Lösung parallel mit der Monomeremischung bestehend aus 252 g Methylmethacrylat, 24 g Acrylsäure, 2,4 g Methacrylsäure und 252 g Butylacrylat zudosiert wurde. Die Koagulation trat nach 30 Minuten des Monomerzulaufes ein.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 520 g Vinylacetat, 25 g Acrylsäure und 2,5 g Methacrylsäure als Monomeremischung während 3,0 Std. zudosiert wurde. Das Beispiel zeigt, daß das in-situ polymerisierte Kolloid als Stabilisator nicht nur bei Comonomeren auf Acrylatbasis in der Emulsionspolymerisation wirksam ist, sondern auch mit anderen Monomeren funktioniert. Der Festkörper dieser Dispersion betrug 49,5%, die Viskosität 96 mPas; der pH-Wert lag bei 2,7.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 380 g Vinylacetat, 150 g VEOVA®-10, 25 g Acrylsäure und 2,5 g Methacrylsäure als Monomeremischung während 3,0 Std. zudosiert wurden. Das Beispiel zeigt, daß das in-situ polymerisierte Kolloid generell als Stabilisator in Emulsionspolymerisationen verwendbar ist. Auch bei der beschriebenen Monomerzusammensetzung wird die erfundungsgemäße Stabilisierung erzielt. Der Festkörper betrug 49,4%, die Viskosität 173 mPas; der pH-Wert lag bei 2,7.

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 220 g Styrol, 200 g Butylacrylat, 40 g Acrylsäure und 10 g Glycidylmethacrylat als Monomeremischung während 3,0 Std. zudosiert wurde. Der Festkörper betrug 46,1%, die Viskosität 95 mPas; der pH-Wert lag bei 2,8.

Beispiel 6

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 35 g einer 50%igen wäßrigen Lösung von N-[3-(Trimethylammoniumpropyl)-methacrylamidchlorid (nachfolgend als MAPTAC bezeichnet) anstelle von DMAPMA-epi in der ersten Stufe zugegeben wurde. Das Monomer MAPTAC besitzt wie DMAPMA-epi auch eine quartäre Ammoniumgruppe, und kann deshalb ebenfalls zur Bildung eines in-situ hergestellten Kolloids eingesetzt werden, das als Latexstabilisator wirkt. Der Festkörper betrug 50,5%, die Viskosität 497 mPas; der pH-Wert lag bei 2,5.

Beispiel 7

In einen 2-l-Glasreaktor, ausgerüstet mit einem Rührer und einer Temperaturregelung, wurden nacheinander 10,0 g Triton® x-405, 0,6 g Natriumlaurysulfat, 2,0 g Cystaminhydrochlorid, 0,6 g Essigsäure und 440 g entionisiertes Wasser gegeben. Anschließend wurde mit Stickstoff gespült und unter Rühren auf 60°C geheizt. Eine Minute später wurden 0,7 g V-50 in einer Portion zugegeben. Beim Erreichen dieser Temperatur wurden parallel 95,0 g einer 20,3%igen wäßrigen Lösung von DMAPMA-epi und 63,0 g Monomeremischung, bestehend aus 40 g Butylacrylat, 40 g Methylmethacrylat und 3,0 g Acrylsäure, während einer halbe Stunde zudosiert. 30 Minuten nach dem Start obiger Zuläufe wurden 2,7 g V-50, gelöst in 60 g Wasser, während 3,5 Std. zudosiert. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur während der ganzen Zeit zwischen 79 und 61°C gehalten wurde. 30 Minuten nach dem Polymerisationsstart wurde während 3,0 Std. eine Mischung von 150 g Methylmethacrylat, 12 g Acrylsäure und 150 g Butylacrylat zudosiert. Nachdem alle Zuläufe beendet waren, wurde auf 35°C abgekühlt. Der Festkörper betrug 42,6%, die Viskosität 46 mPas; der pH-Wert lag bei 2,7.

Beispiel 16

Sprührocknung von Dispersionen:

Die Dispersionen aus Beispiel 6 und 15 wurden nach dem üblichen Verfahren sprühgetrocknet. Die Dispersion 15 wurde vor dem Versprühen noch mit 10 Teilen teilhydrolysiertem Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 88%; Viskosität 4 mPas als 4%ige Lösung) auf 90 Teile Dispersion vermischt. Der Feststoffanteil wurde mit Wasser auf 25% eingestellt und über eine Zweistoffdüse versprüht. Als Verdüngungskomponente diente auf 4 bar vorgepreßte Luft; die gebildeten Tropfen wurden mit 110–115 °C heißer Luft im Gleichstrom getrocknet. In beiden Fällen resultierte ein freifließendes, redispersierbares Pulver.

Das nachfolgende Anwendungsbeispiel zeigt die verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Dispersionen 10 und Pulver in zementhaltigen Produkten:

Beispiel 17

Zur anwendungstechnischen Prüfung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen bzw. Pulver wird wie folgt vorgegangen:

Es wird zunächst eine Mörtelmasse mit folgender Zusammensetzung hergestellt:
60,0 g Quarzsand gemäß DIN 1164, Teil 7 der Korngruppe 0,1 bis 0,3 mm;
35,0 g Portlandzement CEM 52,5;
24,0 g Wasser;
0,4 g Cellulose (MB2000xp, Herkules) sowie
5,0 g erfindungsgemäßes (Co-)Polymerisat.

Anhand dieser Mörtelzusammensetzung wurden verschiedene Versuche durchgeführt, wobei die Haftzugfestigkeit, Naßlagerung und Wasserfestigkeit bestimmt wurden. Für die Auswertung der Haftfestigkeit lag der Entwurf für die Europäische Norm CEN/prEN 1348 von Oktober 1993 zugrunde.

Die folgenden Parameter wurden bestimmt:

– Haftzugfestigkeit:

Es wurden Steinzeugfliesen (EN 176) mit Abmessungen 50 mm × 50 mm verwendet. Nach einer Einlegezeit innerhalb von 5 min nach Auftrag wurde mit 20 N für 30 sec. belastet. Die Haftzugprüfung erfolgte nach 28 Tagen, gelagert bei 50% relativer Luftfeuchtigkeit und bei 23°C (Normklima).

– Naßlagerung:

Es wurden Steinzeugfliesen (EN 176) mit Abmessungen 50 mm × 50 mm verwendet. Nach einer Einlegezeit innerhalb von 5 min nach Auftrag wurde mit 20 N für 30 sec. belastet. Die Haftzugprüfung erfolgte nach 7 Tagen Normklima und 20 Tagen unter Wasser.

– Wasserfestigkeit:

Dividiert man die Haftfestigkeit nach Naßlagerung durch die Standard-Lagerung (Trockenlagerung), entspricht die resultierende %-Zahl der Wasserfestigkeit. Je kleiner die Zahl desto schlechter ist die Wasserfestigkeit.

Die nachfolgenden Tabellen I und II zeigen die erzielten Ergebnisse:

a) Ergebnisse bei der wäßrigen Dispersion von Beispiel 1

Tabelle I

Copolymerisat	Verarbeitbarkeit	Haftung	Haftung	Naß/Standard
		Standard	Naßlagerung	
		(N/mm²)	(N/mm²)	(%)
PVOH-stabilisiert	sehr gut	1,22	0,31	25,4
MMA/BA				
Beispiel 1	sehr gut	1,26	1,13	89,7

Dieses mit in situ-Polymer mit kationischer Funktionalität hergestellte erfindungsgemäße (Co-)Polymerisat bietet verbesserte Haftung nach der Naßlagerung.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

temperatur Tg des Kerns unter etwa 50°C und die der Schale über etwa 50°C liegen.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Polymer mit kationischer Funktionalität auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer mit kationischer Funktionalität 0 bis etwa 50 Gew.-Teile, insbesondere etwa 0,1 bis 20 Gew.-Teile Comonomer entfallen. 5
13. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die kationische Funktionalität auf eine quaternäre Ammoniumgruppe zurückgeht.
14. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co-)Monomeren zumindest eine protonierte reaktive Gruppe umfassen, die bei geeigneter Anhebung des pH-Wertes deprotoniert wird.
15. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co-)Monomeren zusätzlich mindestens eine anionische Funktionalität aufweisen. 10
16. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei Herstellung der Dispersion emulgatorarm oder emulgatorfrei gearbeitet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Emulgator unter etwa 5 Gew.-%, insbesondere unter etwa 2,5 Gew.-%, liegt. 15
18. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion in üblicher Weise in ein redispergierbares Pulver überführt wird, insbesondere durch Sprüh- oder Gefriertrocknen.
19. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene (Co-)Polymerisat etwa 0,001 bis 50 Mol.-%, insbesondere etwa 0,1 bis 35 Mol.-% Monomereinheiten mit kationischer Funktionalität enthält. 20
20. Wäßrige Dispersion, erhältlich nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 19.
21. Dispersion nach Anspruch 20, wobei die Teilchen mit einer Größe von etwa 30 bis 1000 nm, insbesondere etwa 50 bis 600 nm, in weitgehend monodisperser Form vorliegen und die Dispersion emulgatorarm oder emulgatorfrei ist. 25
22. Dispersion nach Anspruch 20 oder 21 dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Emulgator unter etwa 5 Gew.-%, insbesondere unter etwa 2,5 Gew.-%, liegt.
23. Dispersion nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Latex-Teilchen eine heterogene Morphologie aufweisen, bevorzugt eine Kern-Schale-Morphologie, insbesondere eine Brombeerstruktur, wobei die äußere Phase eine Glasumwandlungstemperatur Tg von mehr als etwa 50°C, die innere Phase eine Tg von weniger als etwa 50°C, insbesondere zwischen etwa -70 bis +50°C, aufweist. 30
24. Redispergierbares Pulver, erhältlich durch Entfernen des Wassers aus der wäßrigen Dispersion nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 23, insbesondere durch Sprüh- oder Gefriertrocknen.
25. Redispergierbares Pulver nach Anspruch 24, enthaltend ein (Co-)Polymerisat aus etwa 0,01 bis 50 Gew.-% kationischen Monomeren und etwa 50 bis 99,99 Gew.-% (Co-)Monomeren. 35
26. Verwendung der wäßrigen Polymerdispersion nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 20 bis 23 in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Klebstoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere in Mörtel, und kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, insbesondere in zementfreien Mörteln, Gipsmörteln, Grundierungen, Putzen, Teppich-, Holz-, Pulver- und Bodenklebstoffen sowie in Tapetenkleister, Dispersionspulverfarben und Glasfaserverbundsystemen. 40
27. Verwendung des redispergierbaren Pulvers nach Anspruch 24 oder 25 in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Klebstoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere in Mörtel, und kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, insbesondere in zementfreien Mörteln, Gipsmörteln, Grundierungen, Putzen, Teppich-, Holz-, Pulver- und Bodenklebstoffen sowie in Tapetenkleister, Dispersionspulverfarben und Glasfaserverbundsystemen. 45
28. Verwendung des redispergierbaren Pulvers nach Anspruch 24 oder 25 als Füllmaterial für Säulen in chromatographischen Trennverfahren, insbesondere bei der Gaschromatographie und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC), sowie als Eichmaterial für Vorrichtungen zur Vermessung der Teilchengröße.
29. Verwendung des redispergierbaren Pulvers nach Anspruch 24 oder 25 als Träger zur verzögerten Freisetzung für Wirkstoffe aller Art, insbesondere im landwirtschaftlichen Bereich für Fungizide, Herbizide, Phytohormone, Insektizide, Nematizide, Rodentizide, Akarizide und dergleichen, im Nahrungsmittelbereich für Vitamine, Mineralstoffe und dergleichen oder im Arzneimittelsektor zur Verabreichung von Medikamenten. 50

55

60

65

THIS PAGE BLANK (USPTO)